

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520100153658

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

锂离子电池层状正极材料的形貌控制合成
和性能研究

Shape-controlled Synthesis and Properties of
Layer-structured Cathode Material of Li-ion Batteries

付 芳

指导教师姓名: 孙世刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 10 月

论文答辩时间: 2013 年 11 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2013 年 10 月

Shape-controlled Synthesis and Properties of Layer-structured Cathode Material of Li-ion Batteries



A Thesis

Submitted to the Graduate School of Xiamen University

for the Degree of

Doctor of Science

By

Fang Fu

Directed by

Prof. Shi-Gang Sun

Department of Chemistry, Xiamen University
Xiamen, Fujian, P.R.China

October 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要	I
ABSTRACT	i
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池简介	2
1.2.1 锂离子电池的发展	2
1.2.2 锂离子电池的工作原理	3
1.2.3 锂离子电池的特点	4
1.2.4 锂离子电池的结构	5
1.3 锂离子电池正极材料的研究进展	7
1.3.1 磷酸铁锂 (LiFePO_4)	8
1.3.2 尖晶石型 (LiMn_2O_4)	10
1.3.3 层状氧化物	12
1.3.3.1 LiCoO_2	12
1.3.3.2 LiNiO_2	13
1.3.3.3 LiMnO_2	14
1.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究进展	15
1.4.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构	15
1.4.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成方法	16
1.4.2.1 共沉淀法	16
1.4.2.2 溶胶-凝胶法	18
1.4.2.3 喷雾干燥法	18
1.4.2.4 固相法	19
1.4.2.5 水热法	19
1.4.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学反应特性	20
1.4.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的改性研究	20
1.4.4.1 掺杂改性研究	21
1.4.4.2 包覆改性研究	22
1.4.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的发展趋势	23
1.5 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的研究进展	24
1.5.1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的结构	24
1.5.2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的合成方法	25

1.5.2.1 共沉淀法	25
1.5.2.2 其它合成方法	26
1.5.3 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的电化学反应特征	26
1.5.4 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的改性研究	27
1.5.5 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ 的发展趋势	29
1.6 本论文的研究思路及主要研究内容	29
参考文献:	31
第二章 实验部分	43
2.1 实验药品和实验设备	43
2.1.1 实验药品	43
2.1.2 实验设备和仪器	44
2.2 材料的制备	44
2.3 电极的制备	44
2.4 电池的组装	45
2.5 材料的性能表征	46
2.5.1 物理性能表征	46
2.5.1.1 扫描电子显微镜 (SEM) 及电子能谱 (EDS)	46
2.5.1.2 X-射线衍射 (XRD)	46
2.5.1.3 透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)	47
2.5.1.4 X-射线光电子能谱分析 (XPS)	47
2.5.2 电化学性能测试	48
2.5.2.1 充放电测试	48
2.5.2.2 循环伏安测试 (CV)	50
2.5.2.3 电化学阻抗谱测试 (EIS)	51
参考文献:	52
第三章 高比例 $\{0110\}$ 活性面 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的可控制备及性能研究	53
3.1 引言	53
3.2 共沉淀法制备镍钴锰氢氧化物的热力学分析	55
3.3 共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	57
3.4 纳米片微球前驱物	58
3.4.1 前驱物的形貌和晶面结构分析	58
3.4.2 前驱物的物相结构分析	60

3.4.3 前驱物的元素分析.....	60
3.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的表征	62
3.5.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的形貌分析.....	62
3.5.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的物相结构表征.....	63
3.5.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的晶面结构表征.....	64
3.5.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的价态分析.....	66
3.6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的生长机理探索	67
3.7 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米砖的电化学性能研究	71
3.7.1 2.5~4.3 V 电压范围内的电化学性能	71
3.7.2 2.5~4.6 V 电压范围内的电化学性能	76
3.8 本章小结	81
参考文献:	85
 第四章 纳米盘状富锂锰基固溶体 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 的制备及	
改性研究	88
 4.1 引言	88
4.2 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 正极材料的制备及 AlF_3 表面包覆	90
4.3 纳米片花状聚集体前驱物的表征	91
4.3.1 前驱物的形貌分析.....	91
4.3.2 前驱物的物相结构分析.....	92
4.4 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的表征	93
4.4.1 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的形貌分析	93
4.4.2 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的物相结构表征	94
4.4.3 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的元素分析	96
4.4.4 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的晶面结构表征	98
4.5 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 纳米盘的电化学性能	99
4.5.1 低倍率下的循环性能.....	99
4.5.2 低倍率循环过程中的微分容量曲线变化.....	101
4.5.3 较高倍率下的循环性能.....	103
4.5.4 较高倍率循环过程中的微分容量曲线变化.....	104
4.5.5 倍率性能.....	105
4.5.6 充放电循环后的形貌和结构变化.....	106
4.5.7 Li^+ 扩散系数的测定.....	108
4.6 本章小结	109
参考文献:	112

第五章 复合改性对富锂锰基固溶体 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 倍率性能的影响	115
5.1 引言	115
5.2 复合改性材料浆液的配置	117
5.3 不同导电剂的物理性质	117
5.3.1 不同导电剂的形貌分析	117
5.3.2 不同导电剂的物理性质	119
5.4 不同导电剂对 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 电化学性能的影响	119
5.4.1 KJ600/ AlF_3 复合改性对材料电化学性能的影响	119
5.4.2 KJ300/ AlF_3 复合改性对材料电化学性能的影响	124
5.4.3 BP2000/ AlF_3 复合改性对材料电化学性能的影响	128
5.4.4 复合改性效果的综合比较	132
5.5 本章小结	134
参考文献:	136
第六章 溶剂热法合成富锂锰基固溶体 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 及其性能研究	138
6.1 引言	138
6.2 溶剂热法制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	138
6.3 纳米带微球前驱物的表征	139
6.3.1 前驱物的形貌分析	139
6.3.2 前驱物的物相结构分析	140
6.3.3 前驱物的元素分析	141
6.4 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 多孔聚集体的表征	142
6.4.1 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 多孔聚集体的形貌分析	142
6.4.2 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 多孔聚集体的物相结构表征	143
6.5 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 多孔聚集体的电化学性能	144
6.6 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 多孔聚集体的电极过程动力学研究	150
6.7 本章小结	152
参考文献:	155
第七章 结论与建议	156
7.1 结论	156
7.2 建议	159

攻读博士学位期间发表与交流的论文	160
致谢	162

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	i
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Brief introduction of lithium ion battery	2
1.2.1 History of lithium ion battery	2
1.2.2 Working principle of lithium ion battery	3
1.2.3 Features of lithium ion battery	4
1.2.4 Structure of lithium ion battery	5
1.3 Research progress of cathode materials for lithium ion battery	7
1.3.1 Polyanion composites (LiFePO ₄).....	8
1.3.2 Spinel oxides (LiMn ₂ O ₄).....	10
1.3.3 Layer-structured oxides	12
1.3.3.1 LiCoO ₂	12
1.3.3.2 LiNiO ₂	13
1.3.3.3 LiMnO ₂	14
1.4 Research progress of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂	15
1.4.1 Structure of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	15
1.4.2 Synthesis methods of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	16
1.4.2.1 Coprecipitation method	16
1.4.2.2 Sol-gel method	18
1.4.2.3 Spray drying method	18
1.4.2.4 Solid phase method	19
1.4.2.5 Hydrothermal method.....	19
1.4.3 Electrochemical properties of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	20
1.4.4 Modification of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	20
1.4.4.1 Doping modification.....	21
1.4.4.2 Coating modification.....	22
1.4.5 Developing trends of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	23
1.5 Research progress of xLi₂MnO₃ (1-x)LiMO₂	24
1.5.1 Structure of xLi ₂ MnO ₃ (1-x)LiMO ₂	25
1.5.2 Synthesis methods of xLi ₂ MnO ₃ (1-x)LiMO ₂	25

1.5.2.1 Coprecipitation method	25
1.5.2.2 Other synthesis methods.....	26
1.5.3 Electrochemical properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$	26
1.5.4 Modification of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$	27
1.5.5 Developing trends of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$	29
1.6 The purpose and content of this thesis.....	29
References:	31
 Chapter 2 Experimental	 43
2.1 Reagents and instruments.....	43
2.1.1 Reagents.....	43
2.1.2 Instruments.....	44
2.2 Preparation of materials	44
2.3 Preparation of electrodes	44
2.4 Resemblance of cell	45
2.5 Characterization of materials.....	46
2.5.1 Characterization of physical properties	46
2.5.1.1 Scanning electron microscopy (SEM)& (EDS)	46
2.5.1.2 X-ray diffraction (XRD)	46
2.5.1.3 Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM).....	47
2.5.1.4 X-ray photoelectron microscopy (XPS)	47
2.5.2 Electrochemical tests	48
2.5.2.1 Galvanostatic charging/discharging test.....	48
2.5.2.2 Cyclic voltammetry (CV)	50
2.5.2.3 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	51
References:	52
 Chapter 3 Preparation and characteration of hexagonal nanobricks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with high percentage of $\{01\bar{1}0\}$ active facets	 53
3.1 Introduction	53
3.2 Thermodynamic analysis of the preparation of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ by coprecipitation method	55
3.3 Preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by coprecipitation method	57

3.4 Characterations of microspheres precursor consisting of nanoplates	58
3.4.1 Morphological analysis and crystal plane analysis of precursor	58
3.4.2 Phase structural analysis of precursor	60
3.4.3 Element analysis of precursor	60
3.5 Characterations of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks.....	62
3.5.1 Morphological analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks	62
3.5.2 Phase structural analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks	63
3.5.3 Crystal plane analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks.....	64
3.5.4 Valence state analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks	66
3.6 Mechanism analysis of the formation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks ..	67
3.7 Electrochemical performance test of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanobricks	71
3.7.1 Electrochemical performance in the voltage rang between 2.5 and 4.3 V	71
3.7.2 Electrochemical performance in the voltage rang between 2.5 and 4.6 V	76
3.8 Summary	81
References:	85
 Chapter 4 Preparation and modification of Li-rich layered	
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks.....	88
4.1 Introduction	88
4.2 Preparation of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ and modified by AlF_3	90
4.3 Characterations of aggregates precursor consisting of nanoplates	91
4.3.1 Morphological analysis of precursor	91
4.3.2 Phase structure analysis of precursor	92
4.4 Characterations of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks.....	93
4.4.1 Morphological analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks	93
4.4.2 Phase structural analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks.....	94
4.4.3 Element analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks.....	96
4.4.4 Crystal plane analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks.....	98
4.5 Electrochemical performance test of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ nanodisks...	99
4.5.1 Cycleability at low rates.....	99
4.5.2 Differential curves at low rates	101
4.5.3 Cycleability at high rates	103
4.5.4 Differential curves at high rates	104
4.5.5 Rate capability	105

4.5.6 Change of morphology after charging and discharging.....	106
4.5.7 Coefficient of Li^+ diffusion.....	108
4.6 Summary	109
References:	112
 Chapter 5 Influence of composite modification on rate	
performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	115
5.1 Introduction	115
5.2 Preparation of slurry formed by modified $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$.....	117
5.3 Physical properties of conductive agents.....	117
5.3.1 Morphological analysis of conductive agents.....	117
5.3.2 Physical properties of conductive agents.....	119
5.4 Influence of conductive agents on electrochemical performance of	
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$.....	119
5.4.1 Influence of KJ600/ AlF_3 composite modification on electrochemical	
performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	119
5.4.2 Influence of KJ300/ AlF_3 composite modification on electrochemical	
performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	124
5.4.3 Influence of BP2000/ AlF_3 composite modification on electrochemical	
performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	128
5.4.4 Comprehensive comparison of composite modification.....	132
5.5 Summary	134
References:	136
 Chapter 6 Characterization of Li-rich layered	
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ prepared by solvothermal method.....	138
6.1 Introduction	138
6.2 Preparation of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ by solvothermal method.....	138
6.3 Characterations of microsphere precursor consisting of nanobelts	139
6.3.1 Morphological analysis of precursor	139
6.3.2 Phase structure analysis of precursor	140
6.3.3 Element analysis of precursor	141
6.4 Characterations of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ aggregates.....	142
6.4.1 Morphological analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ aggregates	142
6.4.2 Phase structure analysis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ aggregates	143

6.5 Electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ aggregates.....	144
6.6 Electrochemical kinetics of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ aggregates.....	150
6.7 Summary	152
References:	155
 Chapter 7 Conclusions and suggestions.....	 156
7.1 Conclusions.....	156
7.2 Suggestions	159
 Publications	 160
 Acknowledgements	 162

摘 要

电动汽车的快速发展对高容量、高倍率性能及长寿命动力锂离子电池的需求日益迫切。正极材料是限制锂离子电池发展的最大瓶颈，正极材料直接决定锂离子电池的比能量、寿命、成本及安全性能等。层状结构氧化物正极材料，尤其是层状富锂正极材料，具有比容量高、价格低廉和安全性好等优点，得到了广泛关注，被认为是最具前景的锂离子电池正极材料。但该类材料存在容量衰减快和倍率性能不佳等问题，严重制约其发展应用。近年来，研究者主要采用体相掺杂、表面改性及控制颗粒尺寸等方法改善材料的电化学性能。然而，这些措施并不能从根本上解决问题，只能在较少方面或一定程度上改善材料的性能，且改善程度有限。本论文从材料的结构特点分析出发，调控材料的结构，从本质上提升材料的性能，开展了以下研究：

1. 首次制备了微观结构上具有高比例 $\{01\bar{1}0\}$ Li^+ 嵌脱活性面，宏观结构上为类球形聚集体的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料 (LNCM)。LNCM 单个颗粒为晶面完美的六边形纳米砖，六边形的平均边长为 199.9 nm，侧面厚度为 141.7 nm。纳米砖具有良好的单晶结构，上下底面为 (001) 晶面，侧面为 Li^+ 嵌脱活性面 $\{01\bar{1}0\}$ 晶面，活性面占晶体总表面积的 58.6%。纳米砖作为一次颗粒又组装成类球形聚集体，聚集体粒径为 5~12 μm 。结果表明，LNCM 材料表现出优异的高倍率性能、循环性能和良好的结构稳定性。在 2.5~4.6 V 高截止电压范围内，15 C 倍率下，该材料仍能够给出 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量，100 次循环后，容量保持率为 91.9%。LNCM 材料微观结构上具有高比例 $\{01\bar{1}0\}$ Li^+ 嵌脱活性面，宏观结构上为微米级类球形聚集体，这种结构不仅可以为 Li^+ 提供更多畅通开放的嵌脱通道，有利于 Li^+ 的脱嵌，改善其高倍率性能，而且有利于维持充放电测试中的结构稳定性。

2. 结合结构调控和表面修饰对层状富锂正极材料进行改性研究。制备了六边形纳米盘状结构的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ ，边长约 300~500 nm，厚度约 165 nm。纳米盘上下底面由 LiMO_2 的 (001) 晶面和 Li_2MnO_3 的 (002) 晶面组成，侧面呈现 LiMO_2 的 $\{01\bar{1}0\}$ 晶面特征，即侧面为有利于 Li^+ 嵌脱的活性面。颗粒间呈现一定程度的聚集态，松散多孔。对制得的材料进行 AlF_3 表面包覆处理。

结果表明,制得的原始材料本身就具有较高的充放电容量, AlF_3 包覆不会引起材料的主体结构和 Li_2MnO_3 的变化,也不会影响材料的首周充放电性能,但可显著提升其循环性能和倍率性能。 AlF_3 包覆后,材料的首周放电容量为 $260.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 40 周后仍能保持 $222.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;即使在 10 C 倍率下,它的放电容量仍有 $91.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。包覆后材料具有更好的电化学性能归因于材料本身独特的结构和 AlF_3 表面修饰共同作用的结果。材料在微观上具有较好的纳米结构,具备较多的 $\{01\bar{1}0\}$ 嵌脱锂活性面,有利于提高材料的倍率性能;同时其聚集体呈多孔疏松结构,有利于电解液的渗透,进而有助于 Li^+ 嵌脱; AlF_3 包覆层可抑制电解液对材料的腐蚀和溶解,提高电极材料/电解液界面的稳定性。因此,包覆后材料具有更好的循环性能和倍率性能。

3. 针对层状富锂材料存在电导率和 Li^+ 扩散速率低的缺陷,采用新型、高效导电剂对其改性,并同表面修饰结合起来,通过复合改性改善材料的性能。采用 KJ600、KJ300 和 BP2000 三种不同的超导导电剂对 AlF_3 表面修饰后的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 进行进一步的复合改性,并同乙炔黑作为导电剂时的电化学性能作为对比,逐一分析出其中性能最优的复合改性方式。结果表明,BP2000 对材料电化学性能的改善最为显著,改性后材料具有较高的高倍率放电比容量和优异的高倍率循环性能。 0.5 C 倍率下,首周放电比容量达 $255.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,与单一改性相比,提高了 $56.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 50 周后,放电容量仍有 $222.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 10 C 倍率下循环 100 周后的放电容量有 $122.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。BP2000 复合改性材料具有优异的电化学性能主要归因于三个方面:一是材料本身的结构;二是 AlF_3 的表面修饰;三是具有独特支链形态和超低电阻率的 BP2000 对材料导电性的提高。

4. 基于制备化学均匀性好、纯度高、具有良好倍率性能的层状正极材料,采用溶剂热法合成 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 。所得 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 宏观单元呈三维多孔聚集体,粒径约 $5 \mu\text{m}$ 。聚集体由六边形纳米盘状颗粒组成,六边形边长约 250 nm ,厚度约 150 nm 。从整体上看产物呈多孔的纳-微复合结构。结果表明,材料表现出良好的倍率性能和优异的循环性能。 0.5 C 倍率下,材料的首周放电容量高达 $274.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 50 周后,放电容量依然有 $256.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率 93.5%。进一步的倍率测试结果显示, 0.2 C 倍率下的首次放电容量高达 $300.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,当倍率增长到 5.0 C 和 10 C 时,材料的放电容量仍高达 187.5

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库